

## ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЕВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ УЛАВЛИВАНИИ КУМУЛЯТИВНОЙ СТРУИ НА ТИТАНОВУЮ МИШЕНЬ

С. А. Громилов, А. В. Алексеев\*, С. А. Кинеловский\*\*, И. Б. Киреенко

Институт неорганической химии СО РАН им. А. В. Николаева, 630090 Новосибирск, grom@che.nsk.su

\*Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

\*\*Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск, skin@hydro.nsc.ru

Проведено рентгендифрактометрическое исследование слоев, полученных на титановых мишенях в условиях кумулятивного взрыва. В качестве облицовки использованы смеси мелкокристаллических порошков графита и аммиачной селитры в разных пропорциях. Показано различие фазового состава центральной и периферийной зон мишени. Измерены параметры элементарных ячеек обнаруженных кристаллических фаз и микротвердость образцов.

Ключевые слова: кумулятивный взрыв, покрытие, титан, углерод, рентгенофазовый анализ, микротвердость.

Изготовление облицовки кумулятивного заряда из пористого материала (например, поликристаллического вольфрама) при определенных условиях приводит к тому, что вместо компактной кумулятивной струи образуется разуплотненный поток частиц исходного материала. За счет большой скорости частицы достаточно глубоко проникают в мишень и могут быть использованы для нанесения прочных покрытий [1, 2]. В работах [3, 4] показано, что реализуемые в кумулятивных течениях уровни давлений и температуры позволяют проводить синтез некоторых фаз непосредственно в процессе схлопывания облицовки и здесь же получать из них покрытия. Например, при использовании механических смесей титана (или вольфрама) и графита (сажи) были получены карбиды указанных металлов на различных мишенях (сталь, медь, титан).

В работе [5] показано, что при использовании кумулятивных потоков, содержащих углерод (облицовка из графита или сажи), реакция может протекать и непосредственно на поверхности мишени, например, титановой. Образование карбидов титана в таком процессе существенным образом зависит от характеристик кумулятивного устройства, в частности, от угла раствора конической облицовки ( $\alpha$ ). Было установлено, что угла  $\alpha = 90^\circ$  недостаточно для взаимодействия углеродсодержащей

кумулятивной струи с титаном. При  $\alpha = 45^\circ$  ситуация радикально изменяется и в результате поверхность мишени представляет собой смесь кубической и гексагональной модификаций  $TiC_x$ . При введении в исходную смесь азота и кислорода параметры элементарных ячеек этих фаз заметно изменяются [6]. Если в опытах с использованием только графита значения параметров кубической ячейки лежали в интервале  $4,28 \div 4,31 \text{ \AA}$ , то при добавлении аммиачной селитры (1 : 1 по объему) они уменьшились до  $4,23 \div 4,26 \text{ \AA}$ . Такие значения заметно выпадают из известного в литературе интервала  $4,33 \div 4,30 \text{ \AA}$  для  $TiC-TiC_{0,48}$ . Средние значения параметров элементарных ячеек гексагональной модификации  $TiC_x$  в опытах с графитом равны  $\langle a \rangle = 2,96 \text{ \AA}$ ,  $\langle c \rangle = 4,71 \text{ \AA}$ . При использовании смеси графита и аммиачной селитры они равны соответственно  $2,98$  и  $4,79 \text{ \AA}$ .

В настоящей работе продолжено изучение закономерностей изменения фазового состава слоев, полученных на титановых мишенях при использовании пористых кумулятивных облицовок, изготовленных из механических смесей порошков графита и аммиачной селитры. Представлялось интересным уменьшить угол раствора конической облицовки, а также увеличить количество азота и кислорода в кумулятивной струе. Насыщение титана азотом может быть использовано для повышения твердости и износостойкости, а насыщение кислородом сопровождается повышением коррозионной стойкости титана в жидких агрессивных средах [7].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 01-03-32873).

Таблица 1

## Результаты рентгенографического исследования

Характеристика	Образцы				
	A*	1	2	3	4
$a$ (TiC), Å	4,233 ÷ 4,261	4,306 (5)	4,269 (5)	4,291 (5)	4,242 (5)
$u, v, w$ (TiC)	—	0,45; 0,82; -0,05	-0,08; 1,07; -0,25	0,50; 0,51; -0,06	0,50; 1,65; -0,49
$a$ ( $\alpha$ -TiC), Å	2,972 ÷ 2,978	2,966 (5)	2,978 (5)	2,982 (5)	2,978 (5)
$c$ ( $\alpha$ -TiC), Å	4,782 ÷ 4,784	4,686 (6)	4,779 (6)	4,784 (6)	4,786 (6)
$c/a$	1,608	1,580	1,605	1,604	1,607
$u, v, w$ ( $\alpha$ -TiC)	—	0,03; 0; 0,19	0,50; 0; 0,04	0,50; 0,35; 0,12	0,27; 0,48; -0,13
TiC, % (масс.)	(100)**	54 (100)	74 (100)	76 (100)	78 (100)
$\alpha$ -TiC, % (масс.)	(134)	12 (49)	12 (81)	13 (65)	22 (228)
Графит, % (масс.)	(4)	34	14	11	—
$R_p$ , %	—	3,91	3,83	3,63	3,01
$R_{wp}$ , %	—	5,70	5,31	5,11	4,12
$R_{exp}$ , %	—	2,59	2,77	2,57	2,72

Примечания. \*В графе A приведены интервалы измеренных на четырех образцах (облицовка с  $\alpha = 45^\circ$ ) значений параметров элементарных ячеек и среднее отношение относительных интенсивностей сильнейших отражений [6]. \*\*За 100 % взята высота пика (III) фазы TiC. Для  $\alpha$ -TiC использовано отражение (101). В 1, 3, 4-й строках цифры в скобках — погрешности измерения.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Основные характеристики использованных кумулятивных устройств аналогичны описанным в [8]. Было проведено две серии опытов, отличающихся только объемными соотношениями исходных мелкодисперсных порошков графита и аммиачной селитры ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) — 1 : 1 и 1 : 3 (далее опыты 1 : 1 и 1 : 3). Размер частиц обоих компонентов составлял  $\approx 100$  мкм. После тщательного перемешивания указанные смеси засыпали в зазор между двумя соосными конусами, изготовленными из тонкой фильтровальной бумаги. Угол раствора конуса облицовки в обоих опытах был равен  $\alpha = 30^\circ$ . При подрыве заряды располагали на расстоянии 40 ÷ 50 см от мишени — титановой пластины толщиной 1 ÷ 2 мм. На пластине стояло массивное стальное кольцо с внутренним диаметрами 70 мм и наружным 130 мм, которое предохраняло пластину от значительных деформаций при взрыве заряда. Внутренняя часть кольца ограничивала зону прямого воздействия потока частиц на мишень. В области, находящейся под стенками кольца, соударение частиц по нормали, наоборот, отсутствовало, а

имелось поперечное движению струи растекающие частицы под кольцом по поверхности пластины.

В результате проведенных экспериментов на титановых мишенях были получены слои (покрытия) из продуктов реакции. Толщина покрытий  $\approx 200$  мкм. Визуально слои неоднородны (рис. 1): хорошо выделены более темные центральные зоны мишеней, куда непосредственно попадала кумулятивная струя. Прилегающие к ним кольцевые зоны имеют отчетливые следы радиального растекания кумулятивного потока по поверхности мишени. Цвет обеих мишеней золотистый, это первый признак образования нитрида титана.

Для проведения рентгендифрактометрических исследований из центральных зон мишеней были вырезаны участки 1 и 3 (соответственно опыты 1 : 1 и 1 : 3). Из периферийных областей центральной зоны были вырезаны участки 2 и 4 (соответственно опыты 1 : 1 и 1 : 3). Дальнейшая процедура приготовления образцов подробно описана в [8]. Съемки (дифрактометры ДРОН-3М, ДРОН-РМ4,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) проводили в области углов  $2\theta = 5 \div 140^\circ$  с шагом  $0,1^\circ$  и време-

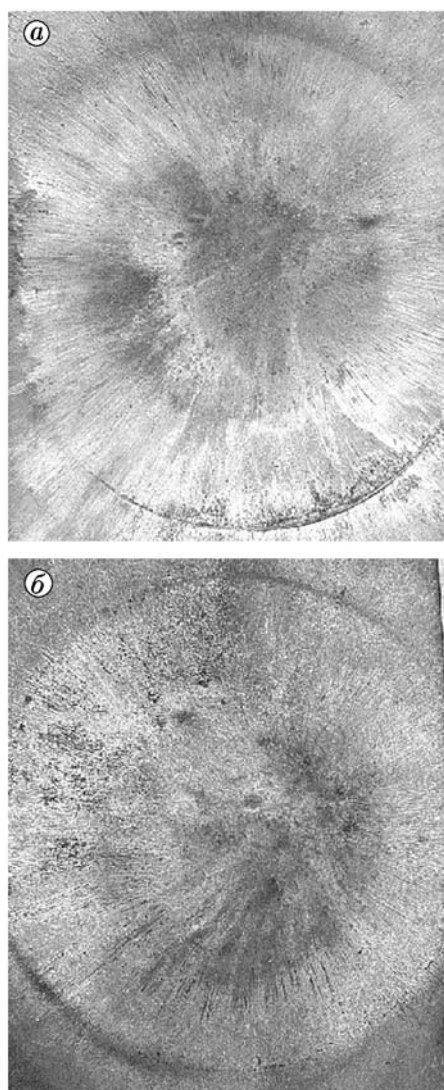


Рис. 1. Вид титановых мишеней после кумулятивного взрыва:

использована смесь мелкодисперсных порошков графита и аммиачной селитры в соотношении 1 : 1 (а), 1 : 3 (б)

нем накопления 60 ÷ 70 с. На рис. 2 показана дифрактограмма образца 4 и обозначены сильнейшие рефлексы обнаруженных кристаллических фаз. Большой фон в области малых углов  $2\theta$  свидетельствует о наличии в образце аморфной составляющей. Количественный рентгенофазовый анализ (РФА) был проведен с применением программы Powder Cell 2.4 [9]. Для описания профилей отражений использовалась функция Лоренца. Координаты атомов и тепловые факторы были заданы в соответствии с известными в литературе данными. При

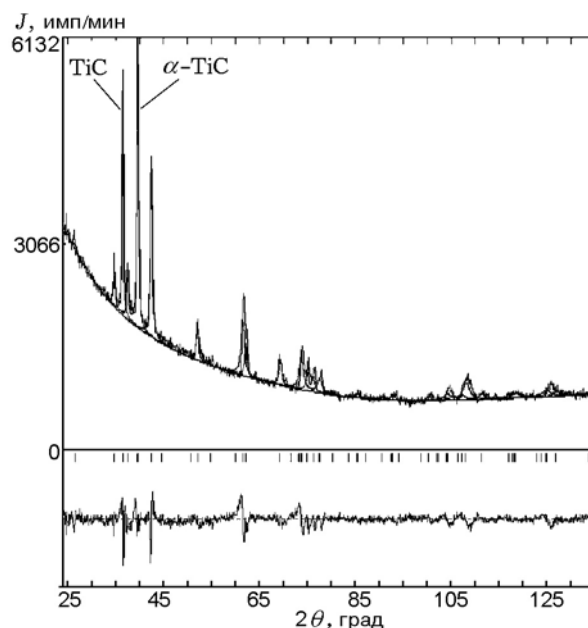


Рис. 2. Экспериментальная и теоретическая дифрактограммы образца 4:

внизу показана разностная кривая

расчетах уточняли следующие факторы: количественные соотношения фаз, параметры элементарных ячеек  $a$ ,  $c$  (кроме графита), характеристики профилей дифракционных отражений ( $u$ ,  $v$ ,  $w$ ), заселенности позиций, смещение образца с оси гониометра, факторы расходимости дифрактограмм ( $R_{exp}$  — экспериментальный,  $R_p$  — профильный,  $R_{w,p}$  — весовой профильный). Полученные результаты приведены в табл. 1. На рис. 3 представлена область средних углов  $2\theta = 50 \div 85^\circ$ , хорошо видны нюансы дифракционных картин.

Микротвердость образца 2 была измерена на установке ПМТ-3 методом вдавливания алмазной пирамиды (по Виккерсу) с углом при вершине  $136^\circ$  [10, 11]. Поверхность шайбы была сначала отшлифована на планшайбе свободным абразивом, а затем отполирована на смоляном полировальнике алмазным микропорошком АСМ 0.5/0. Из-за описанной ранее неровности поверхности в некоторых областях покрытие осталось незатронутым, а в других было полностью удалено. Микротвердость покрытия изучали на пограничных между указанными областями полированных участках. Было сделано 10 отпечатков. На пирамиду действовала сила 200 г, время выдержки по нагрузке составляло 15 с. Диагональ каждого отпечатка измеряли не менее трех раз и при

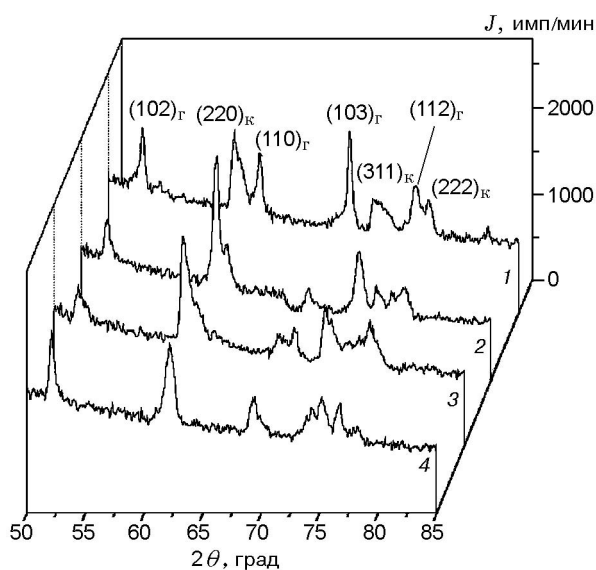


Рис. 3. Участок дифрактограмм образцов 1–4 с отнесением линий к кубической и гексагональной фазам

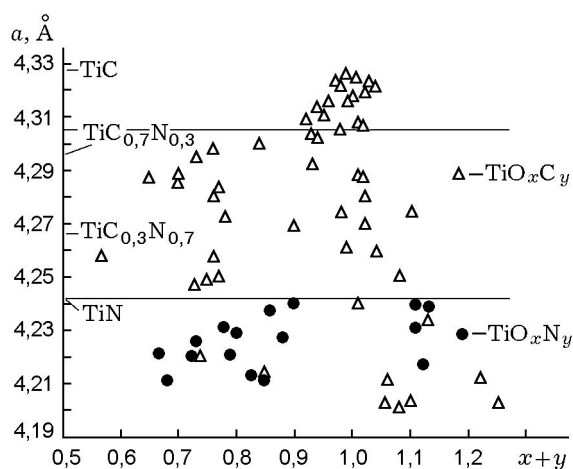


Рис. 4. Зависимость параметров элементарной кубической ячейки от состава

расчетах использовали среднее значение. Полученные результаты приведены в табл. 2.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Необходимо отметить, что в описываемой здесь реакции кроме титана участвует целый ряд легких элементов — Н, С, N, О. К сожалению, прямое определение химического состава образцов, и тем более каждой из выявленных фаз, представляется достаточно проблематичным, поэтому мы ограничились здесь лишь

Таблица 2  
Данные измерения микротвердости

Номер измерения	$d$ , мкм	$H_V$ , кг/мм <sup>2</sup>
1	43	2671
2	46	2334
3	52	1827
4	59	1419
5	62	1285
6	63	1244
7	63	1244
8	66	1134
9	69	1037
10	70	1008
Среднее значение	59	1520

указанием, что все перечисленные ранее легкие элементы в той или иной степени могут присутствовать в обнаруженных кристаллических фазах. В литературе известно множество фаз, которые может образовать с этими элементами титан при повышенных температурах. Наиболее широко представлены кубические фазы переменного состава со структурой В1. Параметр  $a$  их элементарных кубических ячеек меняется в широких пределах, наибольшее значение  $a = 4,3280 \text{ \AA}$  имеет TiC [12]. Уменьшение содержания С и его частичная замена элементами Н, N и О приводят к уменьшению параметра, минимальное значение  $a = 4,177 \text{ \AA}$  соответствует TiO. При температуре выше  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  в системе TiC–TiN–TiO наблюдается неограниченная растворимость [13]. Напомним, что оксид и нитрид титана изоструктурны карбиду титана, что и приводит к возможности образования непрерывных твердых растворов в широкой области составов. На рис. 4 показаны зависимости параметра  $a$  от состава оксикаридных (треугольники) и оксинитридных (кружки) фаз, они построены по данным работы [14]. Возле вертикальной оси приведены некоторые известные в [12] значения  $a$  для фаз системы Ti–C–N.

Полученные нами значения  $a$  для фаз со структурой В1 укладываются в интервал, выделенный на рис. 4 горизонтальными линиями. Видно, что эта зона хорошо согласуется с известными из литературы пределами для окси-

карбидов и карбонитридов. Интересно, что в образцах 1 и 3 из центральных зон мишеней параметр  $a$  заметно больше, чем в образцах 2 и 4 из периферийных зон. Приведенные для образцов 1 и 3 значения находятся в интервале  $4,328 \div 4,295 \text{ \AA}$ , известном для  $\text{TiC-TiC}_{0,48}$ .

Сравнительный анализ (см. табл. 1) изученных здесь образцов и образцов, описанных в [6], показывает, что при сохранении соотношения компонентов исходной смеси 1 : 1 переход от облицовок с  $\alpha = 45^\circ$  к облицовкам с  $\alpha = 30^\circ$  привел к заметному общему увеличению параметра  $a$  фаз В1. Напомним, что в [6] параметр  $a$  был измерен на четырех образцах, его значения лежат в интервале  $4,233 \div 4,261 \text{ \AA}$  (см. табл. 1, графа А). Согласно теоретическим представлениям уменьшение угла облицовки должно было увеличить скорость и температуру кумулятивной струи. Повышение температуры в зоне реакции приводит к ускорению диффузии легких атомов в титан. Закономерно, что в образцах 1 и 3 из центральных зон мишеней параметр  $a$  заметно больше, чем в образцах 2 и 4 из периферийных зон. Известно, что повышение температуры реакции титана с углеродом и азотом сопровождается понижением равновесных концентраций азота в конечном карбонитриде титана [15]. Таким образом, можно полагать, что заметное увеличение параметра  $a$  фаз В1 в образцах 1 и 3 в сравнении с образцами А, 2 и 4 свидетельствует об относительно высоком содержании в них углерода. Периферийные области мишеней, по-видимому, более богаты азотом; так, параметр  $a$  фазы В1 в образце 4 идеально совпадает с известным для  $\text{TiN}$  значением  $a = 4,242 \text{ \AA}$  [12, № 38-420].

Обратимся к анализу изменения параметров элементарных ячеек обнаруженных гексагональных фаз. По аналогии с  $\alpha\text{-Ti}$  обозначим их  $\alpha\text{-TiX}$  ( $X = \text{C, N, O}$ ). На фазовой диаграмме системы  $\text{Ti-C}$  таким гексагональным фазам  $\text{TiC}_x$  соответствует очень узкая зона  $x < 0,016$  [16]. Во всех случаях диффузия легких атомов в титан приводит к увеличению параметров его элементарных ячеек ( $a = 2,9505 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,6826 \text{ \AA}$ ). Очевидно, что при повышении температуры скорость диффузии должна возрастать. Мы, однако, не обнаружили заметного увеличения параметров элементарных ячеек изученных образцов относительно образца А. Более того, на образце 1 получены даже несколько меньшие значения.

Отличие дифракционных картин для об-

разцов 1, 3 (центральная зона) от полученных для образцов 2, 4 (периферийная зона): параметры элементарных ячеек фазы В1 больше, а фазы  $\alpha\text{-TiX}$  меньше — мы связываем, в первую очередь, с неоднородностью кумулятивной струи. Можно также отметить, что увеличение содержания аммиачной селитры в облицовке привело к увеличению параметров элементарных ячеек фаз  $\alpha\text{-TiX}$  в образцах 3, 4, которые близки к известным из литературы данным для нитридной фазы  $\alpha\text{-TiN}_{0,3}$  ( $a = 2,9737 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,7917 \text{ \AA}$ , пространственная группа  $R6_3/mmc$ ) [12, № 41-1352]. Это кажется вполне правдоподобным, учитывая более золотистый цвет мишени в опыте 1 : 3.

Обратимся к количественным результатам РФА. Сравнивая значение относительной интенсивности сильнейших отражений кубической и гексагональной фаз из графы А в табл. 1 с аналогичными значениями для образцов 1 и 2, можно отметить, что при уменьшении угла  $\alpha$  от  $45$  до  $30^\circ$  уменьшается количество гексагональной фазы  $\alpha\text{-TiX}$  относительно кубической фазы В1. Исключение составляет образец 4, в котором, наоборот, количество  $\alpha\text{-TiX}$  заметно возросло (при этом исчез графит). Тем не менее во всех образцах по массе преобладает именно кубическая фаза В1.

Микротвердость образца 2, измеренная в разных точках полированных участков, лежит в интервале  $1010 \div 2670 \text{ кг/мм}^2$ . Здесь следует отметить, что значения около нижней границы этого интервала можно объяснить малой толщиной покрытия в выбранных точках измерений. В целом полученные значения хорошо согласуются с литературными данными для карбонитрида титана. В последней строке табл. 2 приведено среднее значение для десяти измерений. Согласно [17] микротвердость  $\text{TiC}_x$  понижается при уменьшении концентрации углерода от  $\approx 2800 \text{ кг/мм}^2$  (для  $x = 1$ ) до  $1200$  ( $x = 0,5$ ). В [18] для  $\text{TiC}$  приведено значение микротвердости  $(2640 \pm 200) \text{ кг/мм}^2$ , совпадающее с лучшим значением, полученным нами. Представляется интересным увеличить толщину покрытий (это можно сделать путем нескольких идентичных опытов с одной мишенью) и провести сравнительный анализ фазового состава образцов и их микротвердостей.

Авторы выражают благодарность В. Н. Журавлеву за подготовку образцов для измерения микротвердости.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. с. 1729035, СССР. Устройство для нанесения покрытий / Кабулашвили В. Г., Кинеловский С. А., Попов Ю. Н., Тришин Ю. А. // Бюл. изобрет. 1992. № 15.
2. Пат. RU 2144574 С1. Способ нанесения покрытий тугоплавких металлов и их соединений с легкими неметаллами / Громилов С. А., Кинеловский С. А., Попов Ю. Н., Тришин Ю. А. // Открытия. Изобретения. 2000. № 2.
3. Громилов С. А., Кинеловский С. А., Попов Ю. Н., Тришин Ю. А. О возможности физико-химических превращений веществ при кумулятивном нанесении покрытий // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 6. С. 127–130.
4. Пат. RU 2137709 С1. Способ получения соединений металл — легкий неметалл / Громилов С. А., Кинеловский С. А., Попов Ю. Н., Тришин Ю. А. // Открытия. Изобретения. 1999. № 26.
5. Громилов С. А., Кинеловский С. А., Попов Ю. Н., Тришин Ю. А. Рентгенографическое исследование слоев  $NiC_x$ , полученных кумулятивным нанесением // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2000. № 6. С. 3–6.
6. Громилов С. А., Кинеловский С. А. Рентгенографическое исследование продуктов реакции углеродсодержащего кумулятивного потока с Ti // III Национальная конф. по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов: Тез. докл. М., 2001. С. 63.
7. Пульцин Н. М. Взаимодействие титана с газами. М.: Металлургия, 1969.
8. Громилов С. А., Кинеловский С. А., Кириенко И. Б. Исследование поверхности титановой мишени после взаимодействия с кумулятивным потоком частиц // Журн. структурн. химии. 2003. Т. 43, № 3.
9. Kraus W., Nolze G. // POWDER CELL — a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns // J. Appl. Cryst. 1996. V. 29. P. 301.
10. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. Введ. с 01.01.77.
11. ГОСТ 299-75. Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу. Введ. с 01.07.76.
12. Powder Diffraction File. Inorganic Phases. Alphabetical Index. ICDD. USA. 1995.
13. Самсонов Г. В., Упадхья Г. Ш., Нешпор В. С. Физическое материаловедение карбидов. Киев: Наук. думка, 1974.
14. Алямовский С. И., Зайнуллин Ю. Г., Швейкин Г. П. Оксикарбиды и оксинитриды металлов IV А и V А подгрупп. М.: Наука, 1981.
15. Портной К. И., Левинский Ю. В. Исследование высокотемпературного равновесия  $HfN + C = HfC + 0,5N_2$  // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. С. 2467.
16. Гусев А. И. Фазовые равновесия, фазы и соединения в системе Ti–C // Успехи химии. 2002. Т. 71, № 6. С. 507–532.
17. Chermant J.-L., Delavignette P., Deschavernes A. Etude des bandes de precipitation dans le carbure de titane sous stoechiometrique // J. Less-Common Metals. 1970. V. 21, N 2. P. 89–101.
18. Баженова Л. Н., Иванько А. А. Микротвердость карбидов некоторых переходных металлов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1969. Т. 5, № 12. С. 2071–2074.

Поступила в редакцию 21/І 2003 г.